

Tartu Ülikool

Loodus-ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Mailiis Pala

**Polüpürrooli kasutamine Al-sulamite korrosioonivastaste
pinnakatete tõhustamiseks**

**Improvement of anti-corrosion coatings of Al alloys by using
polypyrrole**

Magistritöö

Juhendajad: Prof. Väino Sammelselg, McS Maido Merisalu

Tartu 2012

Sisukord

	Sisukord	2
	Kasutatud lühendid	4
	Sissejuhatus	5
1.	Kirjandus ja selle ülevaade	7
1.1.	Alumiinium ja selle sulamid	7
1.2.	Korrosioon ja kaitse selle vastu	8
1.2.1.	Erinevad korrosioonivormid	8
1.2.2.	Anodeerimine	11
1.3.	PPy sadestamine	12
1.4.	Mõõtmisvahendid ja meetodid	14
1.4.1.	Kahekiireline skaneeriv ioon/elektronmikroskoop	14
1.4.2.	Ramanspektroskoopia	16
1.4.3.	Katete elektrokeemilised testid	16
1.5.	Probleemipüstitus	18
2.	Eksperimentaalne osa	20
2.1.	Proovide eeltöötlus	20
2.1.1.	Pinna puhastamine	20
2.1.2.	Anodeerimine	21
2.2.	Elektrokeemilised katsed	21
2.2.1.	Ppy sadestamise aparatuur ja metoodika	21
2.3.	Proovide karakteriseerimise seadmed	22
3.	Tulemused ja arutelu	24
3.1.	Aluspinna töötlemine ja puhtus	24
3.1.1.	Alumiiniumsulami Al7xxx pindade anodeerimine	26
	Polüpürrooli sadestamine anodeeritud Al7xxx pindadele	29
	Polüpürrooli sadestamine boorhappe/väävelhappe segus anodeeritud objekti pinnale	29
	Polüpürrooli sadestamine boorhappes anodeeritud objekti pinnale	31
	Katete korrosioonikindluse soolatestid	33
	Polüpürrooli karakteriseerimine Raman spektroskoopia abil	35
	Kokkuvõte	37

Summary	38
Kasutatud kirjandus	39

Kasutatud lühendid

AA – Aluminum Association

AAO – anoodne alumiiniumoksiid (*ingl. k. Anodic Aluminum Oxide*)

AFM – aatomjõumikroskoop (*ingl. k. Atomie Force Microscope*)

BMG – metalliline klaas (*ingl. k. Bulk Metallic Glass*)

CP - konjugeeritud polümeerid (*inglise k. Conjugated Polymers*)

CV – tsükliline volamperomeetria (*ingl. k. Cyclic Voltammetry*)

DS – dodetsüülsulfaat

E_{cor} – korrosiooni potentsiaal (*ingl. k. Corrosion Potential*)

E_{pit} – punktcorrosiooni potentsiaal (*ingl. k. Pitting Corrosion Potential*)

ECP – juhtiv polümeer (*ingl. k. - Electrically Conductive Polymer*)

ETD - Everhart-Thornley detektor (*inglise k. Everhart-Thornley Detector*)

FIB – fokuseeritud ioonkiir (*ingl. k. Focused Ion Beam*)

FIB/SEM - kahekiirelise skaneeriv ioon-/elektronmikroskoop (*inglise k. Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscope*)

KSCN – kaaliumtsüandiid

OM – optiline mikroskoop (*ingl. k. Optical Microscope*)

PANi– polüaniliin (*ingl. k. Polyaniline*)

PPy – polüpürool (*ingl. k. Polypyrrole*)

pTS – paratolueensulfonaat

SE – sekundaarsed elektronid (*ingl. k. Secondary Electrons*)

SEI – sekundaarelektronide kujutis (*ingl. k. Secondary Electron Image*)

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop (*ingl. k. Scanning Electron Microscope*)

Sissejuhatus

Metallide korrosioon on igapäevaelu üks suuremaid probleeme, hävitades meile vajalikke materjale, vahendeid ja ehitisi. Seetõttu on oluline leida võimalikult häid vahendeid ja meetodeid metallide ja nende sulamite kaitseks. Valdavalt kasutatakse metallide korrosiooni tõkestamiseks korrosioonivastaseid pinnakatteid. Need jagunevad laias skaalas kaheks: metallilised ja mittemetallilised pinnakatted. Olenemata tüübist on neil ühine eesmärk – isoleerida kaitstava objekti pind korrodeeriva keskkonna mõjude eest. [1].

Antud töös uurime alumiiniumsulamite kaitsmist korrosiooni eest. Nõudlus alumiiniumtoodete järgi kasvab aastast-aastasse, mistõttu on see üks enam kasutatavaid metalle terase järel. Kuna puhas alumiinium, mis on hea vastupidavusega korrosiooni suhtes, v.a. leeliselises keskkonnas, on suhteliselt pehme materjal, siis erinevates rakendustes kasutatakse eelkõige mitmesuguseid alumiiniumsulameid, kasutades ära nende kergust ning häid mehaanilisi ja töötlemise omadusi [2]. Nii leiavad Al-sulamid kasutust erinevates tööstusharudes nagu näiteks lennundus, ehitus, transport, toiduainete ja keemiatööstus jm. Oma laialdase kasutuse tõttu on alumiiniumsulamite korrosiooni probleeme ka suhteliselt palju uuritud [3].

Teatavasti moodustub õhus puhtale alumiiniumile õhuke, kuid tihe oksiidikiht, mis kaitseb seda edasise korrosiooni eest. Sulamites aga esineb sageli erineva koostisega metallifaase, mis võivad objekti pinnakihi põhjustada lokaalset galvaanilist korrosiooni. Al-sulamite anodeerimisel saadakse küll objektide pinnale paksem oksiidikiht, kuid see on reeglina poorne ja pole piisavalt vastupidav alustele ja hapetele ning vajab edasist töötlemist ja/või katmist mõne teise kaitsekihiga, et saavutada piisav vastupidavus korrosioonile.

Parimaid tulemusi on siiani andnud anodeerimine kroomhappega, kuid alates 2006. aastast on Euroopa Liidus keelatud 6-valentse kroomi ühendite kasutamine tööstusprotsessides, nende mürgisuse ja kantserogeenuse tõttu [3]. See aga on andnud tõuke otsimaks vähem toksilisi kemikaale ja/või alternatiivseid lahendusi [2]. Üheks uudseks ja huvitavaks võimaluseks on katta metall plastiku kilega, mis on viimase 30 aasta jooksul olnud üha suurenevas huviorbiidis [4]. Teisalt on juhtivad polümeerid huvitav materjalide klass, mis erineb tavalistest orgaaniliste katetete materjalidest oma

elektrijuhtivuse, elektroaktiivsuse [2] ja termilise stabiilsuse [5] tõttu. Neid polümeere on uuritud kõige rohkem terase ja Al-sulamite korrosioonikaitse juures. Juhtivaid polümeere saab valmistada keemilise, fotokeemilise või elektrokeemilise polümerisatsiooni teel. Reeglina on aga vajalik aluspinna eelnev mehaaniline, keemiline või elektrokeemiline eeltöötlus, et parandada polümeeri kinnitumist uuritava objekti pinnale ning polümeeri elektrokeemisel sadestamisel tagada ka vajalik elektriline kontakt elektrolüüdi ja tööelektroodi (objekti) vahel [2]. Esimesed juhtiva polümeeri korrosioonivastaste katete katsed viidi läbi polüaniliiniga (PANi), mis sadestati elektrokeemiliselt terase pinnale. Kuid PANi'l põhinevad katted pole piisavalt vastupidavad punktcorrosioonile ning nende kasutamine on limiteeritud happeliste keskkondadega ($\text{pH} < 7$), mis teeb aga seda tüüpi katete kasutamise raskeks merevees. Seetõttu on hetkel uurimustöodes laiemalt kasutusel paremate omadustega polüpürrool [4-6].

Antud töös uuritakse on polüpürroolil põhinevate korrosioonivastaseid pinnakatteid vaske sisaldavatele alumiiniumsulamile Al7xxx kaitseks ning karakteriseerides ja testides neid igakülgset.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Alumiinium ja selle sulamid

Alumiinium on puhtal kujul kerge ja pehme. Samas on ta keemiliselt väga aktiivne moodustades õhuga kokkupuutes kiiresti pinnale õhukese oksiidikihi, mis takistab metalli edasise oksüdeerumise eest [3,7]. Üldjuhul on tööstuses kasutusel alumiiniumsulamid, mis on paremate mehaaniliste ja termiliste omadustega, temas sisalduvate passiivsemate metalli lisandite tõttu [8]. Lisandite järgi jaotuvad sulamid kahte suurde rühma surve ja valutöödeldavuse alusel, need aga on omakorda jaotatud kaheksasse alamkategooriasse.

Rahvusvahelise sulamite klassifikatsiooni süsteemi (International Alloy Designation System) alusel, kus sulami number on neljakohaline ja esimene number näitab põhilisandit, jaotatakse Al-sulamid survetöödeldavuse alusel vastavalt tabelile 1.

Tabel 1. Al-sulamite jaotus survetöötuse alusel.

Märgistus	Põhilisandid ja kasutus
1xxx	Puhas Al - min 99%
2xxx	Cu; kasutatakse laialdaselt lennunduses
3xxx	Mn; kasutatakse elektri-ja keemiatööstuses
4xxx	Si; kasutatakse keevitustel ja jootmistel
5xxx	Mg; kasutatakse merenduses
6xxx	Mg, Si; kasutatakse ehitustel
7xxx	Zn; kasutatakse lennunduses oma suure tugevuse tõttu
8xxx	Li; suhteliselt uus sulam; plaanitakse kasutada lennunduses ja autotööstuses

Aluminium Association (AA) klassifikatsiooni alusel, kus sulam on kolmekohaline ja punkti järel olev number viitab valutoorikule, jaotatakse Al-sulamid valutöödeldavuse alusel vastavalt tabelile 2. [9]:

Tabel 2. Al-sulamite jaotus valutöödeldavuse alusel

Märgistus	Põhilisandid
1xx.x	Puhas Al u 99%
2xx.x	Cu

3xx.x	Si, Cu/Mg
4xx.x	Si
5xx.x	Mg
6xx.x	Ei ole kasutusel
7xx.x	Zn; võib sisaldada ka Cu-t
8xx.x	Li

Antud töös kasutatava Al7xxx tihedus on $2,81 \text{ g/cm}^3$ ja kõvadus Brinelli järgi 150. Sulami kerguse ja suure tugevuse tõttu on see peamiselt kasutatav lennunduses ja raketitööstuses, aga samas leiab laialdast kasutust ka veel näiteks jalgratta raamides, mägironimise varustuses, tennisereketites jne. Sulam on korrosiooni suhtes tundlik, sest sisaldab passiivsemaid metalle nagu näiteks Cu. Passiivsema metalli faasid objekti pinnal või selle lähedal võivad viia lokaalse galvaanilise korrosiooni ehk punktcorrosiooni tekkeni.

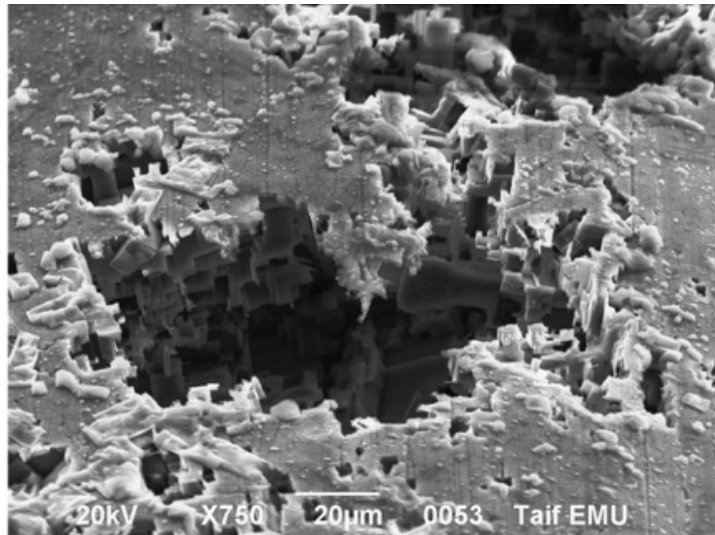
1.2. Korrosioon ja kaitse selle vastu

1.2.1. Erinevad korrosioonivormid

Korrosioon on materjali hävimine ümbritseva keskkonna toimel. Võimalik on eristada mitmeid korrosiooniprotsesside liike, mis erinevad üksteisest materjalide ja keskkonna poolest. Nii mõnigi kord on neid raske määrata, sest üks korrosiooniprotsess võib olla järgmise põhjuseks ning kõik materjalid ei käitu samas keskkonnas ühtviisi [1]. Põhilisteks korrosioonivormideks alumiiniumobjektidel on punkt-, uss- ja galvaaniline korrosioon [10].

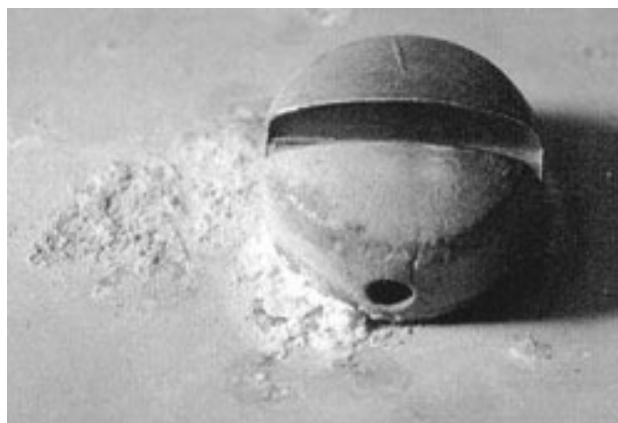
Punktkorrosioon (vt. Joonis 1) esineb kohas, kus pinnal leiduv väike ala on teistsuguse koostisega ülejäänud sulami maatriksi suhtes, sisaldades passiivsemat elementi ja mis muutub katoodseks seda ümbritseva pinna suhtes. Viimane muutub anoodseks ja sellest eraldub elektrolüüti sulami metallioone [1,11]. Selle protsessi tulemusel tekivad pinnale suuremad ja väiksemad augud, mis ise või millest lähtuvad poorid võivad ulatuda sügavale metallobjekti sisse ning sealjuures võivad põhjustada objekti mehaaniliste omaduste tuntava halvenemise [1]. Punktkorrosiooni võib vaadelda kui redoksprotssi, kus passiivsem katoodne metallifaas põhjustab anoodses alas materjali ülekande elektrolüüti ja seega poori/augu tekke. Alumiinium oksüdeerub ja

elektronid liiguvad katoodsele alale nagu näiteks Cu-rikas faas, läbi metalse maatriksi. Seal vesinik redutseerub ja eraldub gaasina. Anoodses augus/pooris leiduvad Al-ioonid seovad endaga vesilahuses leiduvad OH^- -rühmad, moodustades väljasadeneva Al-hüdroksiidi ning seetõttu pH tase selles piirkonnas väheneb märgatavalt, s.t. tekib happeline piirkond. Lisaks võivad sinna liikuda elektrolüüdis leiduvad Cl^- -ioonid, mis kiirendab Al-sulami korrosiooniprotsessi veelgi.



Joonis 1. Punktkorrosioon Al objektil – pärast 0,5M KSCN lahusega töötlemist. SEM pilt [11].

Galvaaniline korrosioon (vt. Joonis 2) esineb erinevatest sulamitest valmistatud detailides, kus kontaktis on erineva elektrokeemilise aktiivsusega metallid (vt. joonis 3)



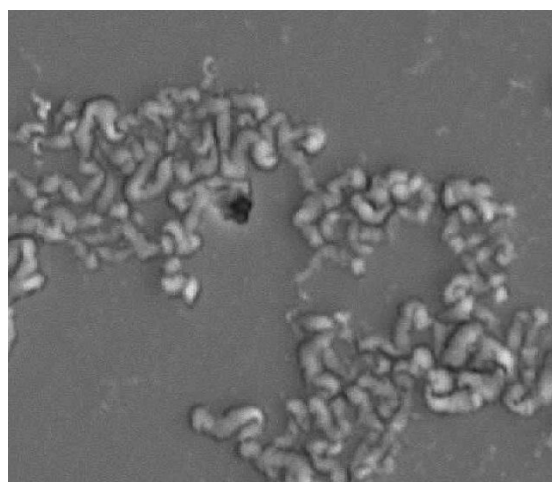
Joonis 2. Galvaaniline korrosioon kahe metalli (teras ja alumiinium) liitekohas [12].

Korrosiooniprotsess ise kulgeb eelistatult vahetult liitekohtades või nende läheduses [1,13].

Table 40 – Galvanic series in seawater	
Active (anodic, or least noble)	Magnesium
	Magnesium alloys
Zinc	
	Aluminum alloys
Mild steel	
	Ni-Resist cast iron
AISI 304 stainless steel (active)	
	AISI 316 stainless (active)
Manganese bronze	
	Nickel 200 (active)
INCONEL alloy 600 (active)	
	Admiralty brass
Aluminum brass	
	Copper
70-30 copper-nickel	
	Nickel 200 (passive)
INCONEL alloy 600 (passive)	
	MONEL alloy 400
AISI 304 stainless steel (passive)	
	AISI 316 stainless steel (passive)
INCOLOY alloys 825 and 925	
	INCOLOY alloy 25-6MO
INCONEL alloys 625 and 725	
	INCONEL alloy C-276 and 622
INCONEL alloy 688	
	Titanium
Graphite	
	Gold
Passive (cathodic, or most noble)	

Joonis 3. Metallide ja nende sulamite elektrokeemiline aktiivsus merevees (nn. galvaaniline seeria) [14].

Usskorrosioon ehk niitkorrosioon (ingl. k. *filiform corrosion*), vt. Joonis 4, on protsess, mis on iseloomulik alumiiniumile ja selle sulamitele [15]. Selline korrosioonivorm tekib substraadi ja katte vahel, kus kate on kohati defektne ja see



Joonis 4. Usskorrosioon magneesiumil põhineval BMG pinnal [16].

põhjustab katte irdumist metalli pinnalt. Protsessi käigus tekivad peened niidid ehk „ussmoodustised“. Korrosioon kulgeb ussi pea, ehk anoodi ja saba, ehk katoodi, vahel. Korrosiooni kulgemiseks vajalikud lähteained viiakse seejuures anoodse ussi pea juurde kas läbi pinnakatte defektide või ussi saba poolt piki ussitaolist kanalit.

1.2.2. Anodeerimine

Anodeerimine on elektrokeemiline passivatsiooni protsess, mille abil saab tekitada metalli pinnale paksema ja tihedama või poorsema oksiidikihi, mis teatud ulatuses kaitseb metalli korrosiooni eest ning suurendab selle kulumiskindlust. Seda võtet on võimalik edukalt kasutada mitmetel erinevatel metallidel, nagu näiteks Al, Ti, Zn, V, Mg jne.

Anoodne alumiiniumoksiid (AAO, *ingl. k.* anodic aluminum oxide) on kõige tavalisem kiht alumiiniumi ja selle sulamite kaistmiseks. Antud protsessis kasutatakse elektrolüüdina lahjat ja/või nõrga happe vesilahust. Alumiiniumdetail töötab anoodina ja katoodina kasutatakse elektroodi, näit. sellist metalli, mis ei reageeri elektrolüüdiga. Kogu reaktsiooni võib kokku võtta reaktsioonivalemiga: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$, mis aga ei kirjelda detailselt kogu elektrokeemilist protsessi. Pinge rakendamisel eraldub katoodil gaasiline vesinik ja anoodil tekkiv atomaarne hapnik reageerib alumiiniumiga moodustades metalli pinnale oksiidikihi. Osaliselt tekib seal ka Al-hüdroksiidi, kuna elektrolüüti eralduvad ioonid Al-ioonid reageerivad ka lahuses olevate OH^- -rühmadega. Sõltuvalt elektrolüüdist tekib metalli pinnale kahte tüüpi oksiidikiht: ühtlase paksusega vähepoorne oksiidikiht, kasutades peaaegu neutraalset elektrolüüti ja poorne anoodiline oksiidikiht, kasutades happelist ja lahjat elektrolüüti [17]. Anodeerimist mõjutavad veel elektrolüüdi kontsentratsioon, pinge, voolutugevus ja temperatuur. Üldiselt tekib kõvem ja paksem oksiidikiht lahjade lahuste, madalate temperatuuride, kõrgemate pingete ja voolutugevuste juures. Eristatakse kolme tüüpi anodeerimist.

I tüüpi puhul teostatakse anodeerimine kroomhappes. Sellisel juhul saadakse õhukesed, ~ 2µm paksused, oksiidikihid. Need on pehmamad ja pragunevad kergemini võrreldes teistel meetoditel saadavate kihtidega. Tekkiv oksiidikiht võib värvi poolest varieeruda helehallist tumehallini [18]. Anodeerimise protsess viiakse läbi 35 – 40°C juures, tõstes anoodpinget 40 – 60 minuti vältel. Kuna kroomühendid on mürgised ja

kantserogeensed, siis EL-is ei lubata anodeerimisel kasutada kroomhapet [3]. Selle meetodi üheks väga heaks asendajaks on boor-/väävelhappe segu, mis annab peaaegu sama tulemuse ja on keskkonnasõbralikum.

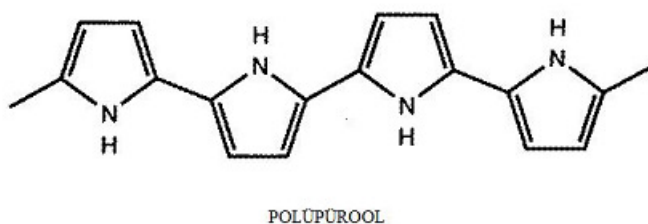
II tüüpi anodeerimisel kasutatakse väävelhapet toatemperatuuril. Kihi paksus jääb 8 – 25 µm vahele, see on eelnevast poorsem, tugevam ja kulumisele vastupidavam. Antud protsess on odavam ja vähemohtlikum kui I tüüpi anodeerimise protsess. Sellisel meetodil saadavat oksiidikihti on võimalik värvida peaaegu igat värvi, lisades elektrolüüdile sobivat värvainet.

III tüüpi anodeerimine viiakse läbi samuti väävelhappes ent seda nimetatakse „kõvaks“ anodeerimiseks (ingl. k. *hardcoat*). Protsess toimub erinevalt II tüüpi anodeerimisest kõrgematel pingetel ja madalamatel temperatuuridel. Kiht ise on väga kõva ja selle paksus jääb tavaliselt 25 – 50 µm vahele. Sellist alumiiniumi anodeerimist kasutatakse spetsiifiliste tugevate-jäikade katete saamiseks, näiteks lennunduses ja merenduses [18].

1.3. PPy sadestamine

Konjugeeritud polümeerid (inglise k. *conjugated polymers*, CP) nagu näiteks polüaniliin, polüpürrool, polütiofeen ja nende derivaadid on jätkuvalt huviorbiidis orgaaniliste korrosioonikatete valmistamisel. Need ühendid on paljutootavad materjalid oma vähetoksilisuse ja keskkonnasõbralikkuse poolest. Seetõttu on polümeerid alternatiiviks veel hiljuti kasutatud kromaatühenditel põhinevatele katetele [19].

Polüpürrool (vt. Joonis5) on üks enamkasutatavamaid konjugeeritud polümeere, tänu oma monomeeri madalale oksüdatsiooni potentsiaalile ja kõrgele stabiilsusele.



Joonis 5. Polüpürrooli ahela skeem. [20]

Pürrooli oksüdatsiooni saab läbi viia keemilise ja elektrokeemilise oksüdatsiooni/polümerisatsiooni teel. Keemiline polümerisatsioon toimub lahusesse lisatava oksüdeerija abil, samas kui elektrokeemilise polümerisatsiooni puhul toimub polümeeri moodustamine elektrokeemilise oksüdatsiooniprotsessi käigus, anoodisel potentsiaalil. Fotokeemilist ja ensüümkatalüütilist polümerisatsiooni on samuti kasutatud, kuid need meetodid korrosioonikatete uurimisel on alles algstaadiumis. Elektropolümerisatsiooni protsess viiakse läbi kas pinge või voolutugevuse rakendamisel, vastavalt potentsiostaatiline või galvanostaatiline protsess. Viimane seob efektiivsemalt polümeerkatte metalli pinnaga ja see on oluline just korrosioonikatete valmistamisel [21]. Polümeeri elektrokeemilise sadestamise läbiviimine on suhteliselt lihtne protsess [22]. Elektropolümerisatsiooniks võib kasutada peale galvanostaatilise ja potentsiostaatilise protsessi ka galvanodünaamilist või potentsiodünaamilist meetodit, viimastel juhtudel muudetakse polümeeri sadestamise protsessi käigus kas tööelektroodi voolu või pinget. Erinevate meetoditega on võimalik sadestada erineva struktuuri ja omadustega kilesid. Üheks potentsiodünaamiliseks meetodiks on tsükliline voltamperomeetria (inglise k. *cyclic voltammetry*, CV), mida kasutatakse ka antud uurimistöös, kusjuures saadava kile paksus sõltub siin teiste parameetrite kõrval ka kasutatud tsüklite arvust.

Elektrokeemilise polümerisatsiooni eelised on keskkonnasõbralikkus, madalad kulud ning see, et sellise meetodi abil on võimalik korrigeerida polümeeri formeerimine ja selle pinnale sadestamine. Reaktsioon on kergesti automatiseeritav ja energiasäästlik. Saadud kilede struktuur, tihedus ja paksus on kontrollitavad, muutes reaktsiooni parameetreid, nagu näiteks potentsiaal, voolutihedus, temperatuur, monomeeri tüüp ja kontsentratsioon, dopandi tüüp, elektrolüüt ja selle kontsentratsioon ning pH ja sadestamise kestus või selleks kasutatud laengu hulk [23,24]. Sõltuvalt sünteesi tingimustest võib kiht olla granulaarne (nn. lillkapsa morfoloogiaga) või kiuline [22,25].

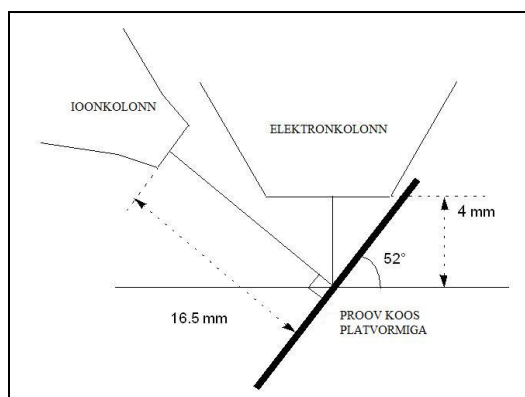
Pinna ja katte vahel esinevad mitmed erinevad interaktsioonid, nagu elektrokeemilised, keemilised ja elektroonsed. Need esinevad kas koos või eraldi ja mõjutavad metalli käitumist korrosiooniprotsessis, sõltuvalt substraadi omadustest ja pinna ettevalmistusest ning polümeeri sadestamistingimustest. Alumiiniumsulamite puhul esineb aga siiani vasturääkivusi polümeerkatete korrosioonikaitse mehhanismide osas, kuni selleni välja, et kas üldse on võimalik valmistada vajalike omadustega korrosioonivastast CP-katet [19]. Alumiiniumi pinnal tekib vesilahuses kergesti õhuke hüdroksiidi- ja oksiidikiht, mis raskendab polümerisatsiooni sünteesiprotsessi metalli

pinnal. Seega tuleb alumiiniumi ja tema sulamite korral selle pind vahetult enne sadestamisprotsessi mehaaniliselt või veel parem anoodilise aktivatsiooni abil töödelda, mille käigus eemaldatakse metalli kattev mustuse- ja oksiidikiht [21].

1.4. Mõõtmisvahendid ja meetodid

1.4.1. Kahekiireline skaneeriv ioon-/elektronmikroskoop

Kahekiirelise skaneeriv ioon-/elektronmikroskoop (FIB/SEM) instrumendiga saadakse uuritava proovi pinnast suurendatud kujutis skaneeriva elektronkiire või vajadusel ka skaneeriva ioonkiire abil. Ristlõike saamiseks kasutatakse fookusseeritud skaneerivat ioonkiirt ja igat ristlõiget saab valmistamisjärgus vaadelda skaneeriva elektronkiirega, lõhkumata seejuures uuritava objekti pinda. Selline järk-järguline vaatlemine on oluline, sest see võimaldab saada ristlõike tekitamise ja uurimise jaoks objektide pilte reaajas [26].



Joonis 6. FIB/SEM skeem.

Kahekiireline FIB/SEM on süsteem, millega saab pildistada, analüüsida ning lõigata objekte ja sadestada kilesid/struktuure väga kõrge ruumilise lahutusega.

Tüüpiline kahekiireline süsteem koosneb vertikaalsest elektronkolonnist ja temaga teatud nurga all olevast ioonkolonnist. Jooniselt 6 on näha süsteemi konfiguratsioon. Sellise seadme suurimaks eeliseks on see, et objekti uurimisel/modifitseerimisel pole vaja kasutada mitut erinevat töövahendit.

Sõltuvalt rakendusest saab seadmega detekteerida tekkivaid erinevaid laenguga osakesi või kiirgust. Elektronkiir suunatakse elektronkolonnist proovikambris

uuritava objekti pinnale, mille tulemusel sondi kiirendatud elektronid genereeritud interakteeruvad objekti pinna aatomitega. Primaarelektronide ja objekti pinnalähedase ruumi aatomite vaheliste interaktsioonide käigus tekivad sekundaar- ja tagasipeegeldunud elektronid, Auger elektronid, röntgenkiirgus, ja viimaste mõjul fotoelektronid, mõningate objektide puhul luminesentskiirgus, ning objektis neeldunud elektronide jääenergia muutub soojusenergiaks [27]. Enamasti kasutatakse elektronpildi saamiseks SEM-i abil sekundaarelektronide (SE) signaali. Ka tagasipeegeldunud elektronide abil saab e-pildi, kuid antud juhul võib pildi kontrast olla põhjustatud kas aatomnumbrite erinevustest või pinna topograafiast, või mõlemast – olenevalt kasutatud detektorist ja/või selle parameetritest. Kui võimendada aatomnumbri kontrasti, siis on väiksema aatomnumbriga alad pildil tumedamad, kui suurema aatomnumbriga alad, kuna elektronide tagasipeegeldumise võime suureneb hajutava aatomi aatomnumbri suurenedes. Sekundaarsed elektronid on madala energiaga elektronid, kokkuleppeliselt on nende energia ≤ 50 eV, seetõttu nad väljuvad objekti pinnakihi lähedalt ja andes nii edasi pinnalähedaste kihtide kuju, s.t. topograafiat. Tagasipeegeldunud elektronid, mis omavad suuremat energiat väljuvad ka märksa sügavamatest kihtidest, kandes seega rohkem objekti sügavamaid kihte iseloomustavat informatsiooni. Nii sekundaarseid kui tagasipeegeldunud elektrone saab registreerida nn Everhard-Thornley detektoriga (ETD), mis on üks enamlevinud sekundaarelektronide detektoreid. Seda tüüpi detektor registreerib sekundaarseid elektrone, kui detektori ees olevale võreelektroodile rakendatakse positiivne pinge ja tagasipeegeldunud elektrone, kui sellele rakendatakse negatiivne pinge [28]. Parima lahutusvõime saamiseks kasutatakse kõrglahutusega SEM seadmetes ka objektiivläätses või selle ava sees asuvat SE detektorit, mida annab samuti häälestada kas rohkem sekundaar- või peegeldunud elektrone detekteerima.

1.4.2. Ramanspektroskoopia

Ramanspektroskoopiat kasutatakse laialdaselt erinevat tüüpi objektide uurimiseks, sest eksperimendi läbiviimine on suhteliselt kiire ja lihtne ning meetod on mittedestruktiivne. Tänapäeval on vastav aparatuur paljudes teaduskeskustes kättesaadav ning objekte saab uurida ehedalt s.t. reeglina need ei vaja keerukat eeltöötlust. Mõõdetavateks objektideks võivad olla nii gaasid, vedelikud kui tahked ained. Mõõtmisi on võimalik läbi viia ka toatemperatuuril ning normaalarõhul.

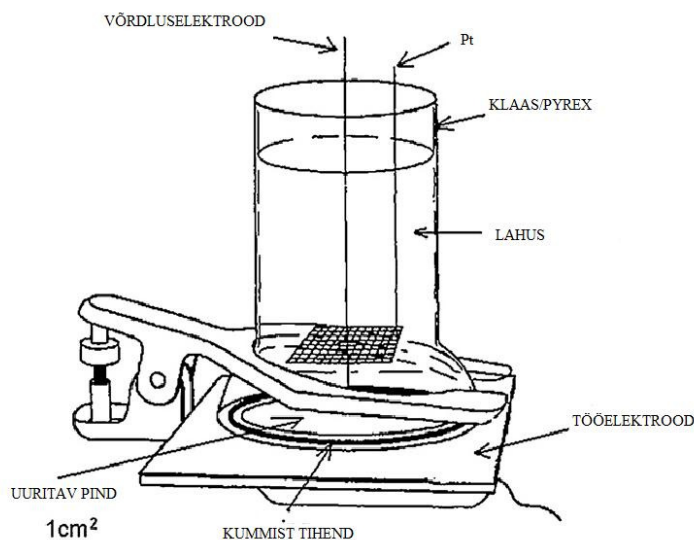
See on meetod, kus uuritakse aatomite lubatud võnkeenergiaid nii kristallides kui molekulides, mis kõrvuti infrapunase spektroskoopiaga annab informatsiooni objektis eksisteerivate aatomite keemiliste sidemete ja aatomrühmade kohta, aga ka kristalliliste ainete ja nende erinevate faaside kohta, nagu näiteks grafiit, teemant, grafeen jt. Raman-hajumise spektrist võib saada palju informatsiooni, näit. koostise, elektronstruktuuri, defektide, lisandite, mehaaniliste pingete jm. kohta. Antud protsessis mõõdetakse mitteelastselt hajunud valguskvante: pealelangeva ja hajunud kvandi energiatega vahet. Energia salvestub või vabaneb võnkeenergiana. Ergastamiseks kasutatakse nähtavat valgust või sellega piirnevat lähi-ultraviolet kiirgust. Parimateks ergastusallikateks on laserid. Kuna Raman-hajumise joonte intensiivsus on madal, siis kasutades ergastamiseks ka keskmise võimsusega laserite kiirgust, on vaja signaali spektraalseks lahutamiseks ja detekteerimiseks kasutada kõrgetasemelisi spektromeetreid ja detektoreid [29].

1.4.3. Katete elektrookeemilised testid

Pinnakatete vastupidavust korrosioonile saab uurida elektrookeemiliste analüüside ja testide abil. Need katsed viiakse läbi elektrookeemilises mõõterakus (vt. Joonis 7), mis on sobiva kuju ja suurusega ning valmistatud lahuse/elektrolüüdi suhtes inertsest materjalist, üldjuhul klaasist. Rakk täidetakse lahusega, millesse asetatakse abi-, töö- ja võrdluselektrood. Abielektroodiks korrosiooniprotsesside uurimisel on plaatina traat. Tööelektroodina kasutatakse uuritavat objekti ning võrdluselektroodiks on konstantse potentsiaaliga standardelektrood, näiteks kalomel- või Ag/AgCl-elektrood.

Elektroanalüütilised meetodite puhul mõõdetakse pinget ja/või voolutugevust. Meetodid jagunevad mitmeks, olenevalt sellest, milliseid parameetreid mõõdetakse. Põhilisteks analüütilisi meetoditeks on potentsiomeetria, kulonomeetria ja voltamperomeetria.

Potentsiomeetria puhul mõõdetakse elektroodisüsteemi potentsiaali. See võimaldab määrata selektiivselt mingi kindla iooni kontsentratsiooni teiste ainete juuresolekul.



Joonis 7. Elektrokeemilise mõõteraku skeem [6].

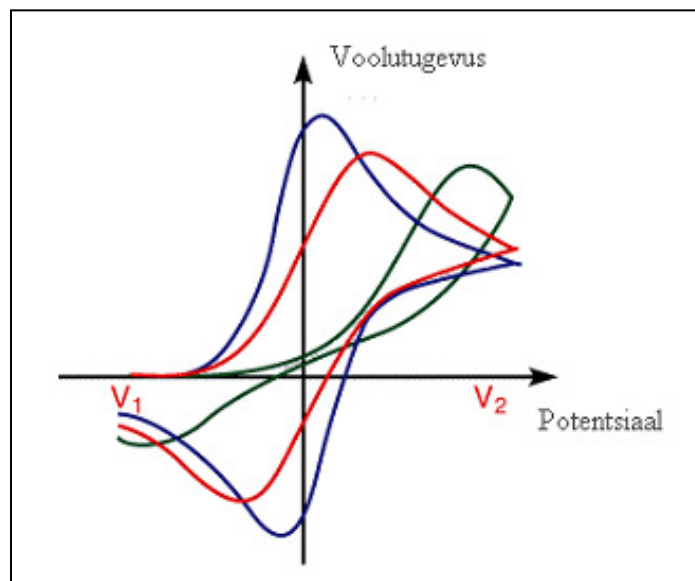
Mõõterakk koosneb võrdluselektroodist ja indikaatorelektroodist, mis sõltub uuritava iooni kontsentratsioonist [30].

Kulonomeetria puhul saab määrata aine hulka, mis võtab osa elektrolüüsi protsessist, sealjuures määratakse laengu hulk kulonites, mis kas vabaneb või tarvitatakse ära antud elektrokeemilise reaktsiooni läbiviimisel. Eristatakse potentsiostaatilist ja amperostaatilist kulonomeetria, millede puhul reaktsioon viiakse läbi kas konstantsel potentsiaalil või voolutugevusel [31].

Voltamperomeetria on meetod, kus mõõdetakse voolutugevuse sõltuvust rakendatavast pingest. Vooluhulga sõltuvuse graafikut potentsiaalset nimetatakse voltammogrammiks, vt. Joonis 8. Korrosiooniprotsessides kasutatakse mitmeid erinevaid voltamperomeetrilisi meetodeid, millest lihtsamad on lineaarne voltamperomeetria, avatud vooluringi voltamperomeetria ning tsükliline voltamperomeetria. Avatud vooluringi puhul mõõdetakse potentsiaali muutust ajas, mille suuremad muutused viitavad korrudeeruva pinna muutustele, nagu näiteks

pinnakatte lokaalne purunemine jne. Lineaarse meetodi puhul mõõdetakse voolutugevuse sõltuvust ajas linearselt muutuvast potentsiaalist. Protsess lõpeb ettemääratud lõpp-potentsiaali juures V_2 . Tsükliline voltamperomeetria on sarnane eelmisele, kuid määratud potentsiaali V_2 juures tööelektroodi potentsiaal pöördub ja liigub määratud algpotentsiaali V_1 poole.

Voltamperogrammi saamiseks teostatakse kaks potentsiaalilaotust: päri- ja vastassuunaline, mis moodustavad kokku ühe tsükli. Seda protsessi võib eksperimendi käigus korrata mitmeid kordi, sellisel juhul on tegemist tsüklilise voltamperomeetriaga.



Joonis 8. Voltamperogramm [32].

Mõõtmist alustatakse tavaliselt katoodisel potentsiaalil ja liigutakse anoodsetele potentsiaalidele, kus uuritav objekt korrudeerub. Seejärel liigutakse tagasi, kus objekt repassiveerub. Voltamperogrammi abil iseloomustatakse korrosiooniprotsessi, näiteks hüstereesi abil (mida suurem hüstereesi silmuse pindala, seda suurem korrudeerumine) või punktakorrosiooni tekkimist vastava potentsiaali, E_{pit} , juures [32].

1.5. Probleemipüstitus

Al7xxx sulam, eriti modifikatsioon, mis sisaldab vaske, on perspektiivne materjal lennuki- ja autotööstuses oma heade mehaaniliste omaduste tõttu ent samas on sel sulamil suhteliselt nõrk vastupanu korrosioonile.

Anodeerimine on üks laialt levinud viis alumiiniumsulamite pindade korrosioonilise vastupidavuse tõstmiseks. Selle protsessi abil saadakse tavaliselt suhteliselt paksud, mõnest mõnekümne mikromeetrini, oksiidikihid, mis reeglina on vähem või rohkem poorsed, ja seega võib ikkagi esineda punktkorrosiooni. Seega on vajalik nende katete eriline töötlemine või katmine lisakatetega. Samas võivad ka lisakihid jätta katetesse nõrku kohti, kuna kitsaid ja objekti sügavusse tungivaid poore on tavameetoditega raske täielikult sulgeda.

Antud töö eesmärgiks oli valmistada Al7xxx jaoks kombineeritud pinnakate, mis baseeruks anodeeritud aluspinnal ja selle vääristamisel juhtiva polümeeri polüpürrooli abil, uurida sellese katte omadusi, eelkõige korrosioonile vastupanuvõimet. Sealjuures oli vaja leida ka sobilik proovipinna eeltötlusviis, sest sellest sõltub märkimisväärselt korrosioonikatte vastupidavus. Samuti pidi uus pinnakaitse meetod olema keskkonna- ja biosõbralik.

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Proovide eeltöötlus

Läbitöötatud artiklites oli eriline tähelepanu pööratud just proovide erinevatele eeltöötlustele. Ühte kindlat standardset viisi ei olnud kasutatud, sest iga sulam ja selle kasutamise eesmärk tööstuses või mujal oli erinev. Üldjuhul kasutatakse erinevaid liivapabereid mehaaniliseks töötlemiseks ja orgaanilisi lahusteid aluste puhastamiseks. Kuidas aga täpselt protsess läbi viiakse polnud avaldatud. Seepärast antud töös töötati pikema aja vältel välja oma meetodid ja viidi läbi eksperimendid leidmaks parimat pinna eeltöötluse viisi.

2.1.1. Pinna puhastamine

Antud töös kasutasin projekti Corral alumiiniumsulamist Al7xxx valmistatud katseobjekte, mille küljemõõdud olid 20 mm × 20 mm ja paksus 1 mm. Tabelis 3 on toodud sulami koostis. Plaatide pind oli eelnevalt ränioksiidi pulbri abil siledaks poleeritud.

Tabel 3. Sulami Al7xxx koostis.

Element	Sisaldus, m%
Zn	5,1 – 6,1
Mg	2,1 – 2,9
Cu	1,2 – 2
Fe	0,5
Si	0,4
Ti	0,2
Cr	0,18 – 0,28
Al	87,1 – 91,4

Enne anodeerimist pind lihviti erinevate terasuurustega liivapaberitega, millele järgnes pinna harjamine- harjati plastharjaga, kasutades akutrelli. Harjatud pind lihviti peeneteralise alumiiniumoksiidi pulbriga, millele järgnes teistkordne harjamine pehme polümeermaterjaliga. Lõpuks objekt puhastati orgaaniliste lahustitega ultraheli vannis

standardse loputusprotsessi abil: see toimus kolmes etapis, esiteks töödeldi proove 5 minutit tolueenis (Aldrich, 99,5%), siis 5 minutit atsetoonis (Aldrich, 99,5%) ja lõpuks 5 minutit isopropanoolis (Aldrich, 99,0%).

2.1.2 Anodeerimine

Anodeerimine viidi läbi kahes erinevas lahuses: boorhappe ning boor- ja väävelhappe segu vesilahustes. Lahuste kontsentratsioonid olid vastavalt 1% ning 1% ja 5%. Protsess viidi läbi toatemperatuuril, tsüklilise voltamperomeetria abil. Pingeallikana kasutati potentsiostaati Reference 600 (Gamry). Potentsiaali muudeti vahemikus 0V→10V→0V ja tehti 20 tsüklit. Seejärel objektid puhastati deioniseeritud veega. Nii lahuste valmistamiseks, kui objektide loputamiseks kasutati deioniseeritud vett, takistusega $\geq 10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, mis oli valmistatud Milli-Q seadme abil.

2.2 Elektrokeemilised katsed

Mõõtmisteks ja anodeerimiseks kasutati potentsiostaati Reference 600 (Gamry). Mõõterakuks kasutati spetsiaalset korrosiooniuuringute elektrokeemilist rakku „Paint Test Cell“ (Gamry), mille skeem on toodud joonisel 7. Tööelektroodiks on maski ja kummitihendiga eraldatud uuritava objekti pind (1 cm^2). Võrdluselektroodiks kasutati kalomelelektroodi ja abielektroodiks plaatina traati (99,9%). Katsed viidi läbi kahekihilises varjestuskapis, mille sisemine kiht on alumiiniumplekist ja välimine terasplekist, et vähendada elektromagnet- ja akustiliste lainete müra. Varjestuskapp ise asub silikonplaatidest alusel, et vähendada põrandast lähtuvat vibratsiooni, mis kontaktide kohas võiks muidu genereerida juhuslikke potentsiaali/voolu kõikumisi.

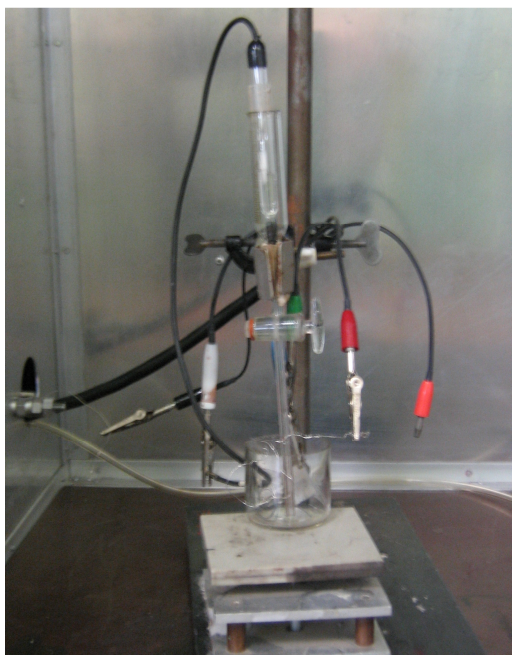
Elektrolüüdilahuse valmistamiseks kaaluti lähteained digitaalse kaaluga ABS 220-4 (Electronic Balance). Soolatestis kasutati lähteainena 0,5M NaCl (Aldrich; 99%).

2.2.1 PPy sadestamise aparatuur ja meetodika

Polüpürrooli kasvatamiseks kasutatakse tsüklilise voltamperomeetria meetodit, mis viidi läbi potentsiostaat Reference 600 (Gamry) abil. Lähteaineks oli oblikhape, pürrool (Sigma-Aldrich), mis oli eelnevalt destilleeritud ning mida hoiti argooni

keskkonnas. Lisandite, e. dopantidena kasutati dodetsüülsulfaati (DS), viin-, e. tartraathapet ja paratolueensulfonaati (pTS).

Polümeeri kasvatus toimus selleks eraldi seadistatud kahekambrilises rakus, vt, Joonis 9. Sadestamine viidi läbi 0,1 M NaCl vesilahuses, millele lisati pürrooli koguses, et saada 0,1 M pürrooli lahus. Kui sadestati PPy koos orgaaniliste dopantidega, siis NaCl-i elektrolüüti ei lisatud ning orgaaniliste lisandite kontsentratsioonid oli 0,1 M viinhappe puhul ning 0,01 M DT ja pTS puhul. Polümeeri sadestamine toimus potentsio-dünaamiliselt-tsükliliselt muutes tsükliliselt objekti potentsiaali vahemikus $-0,4\text{V} \rightarrow +0,8\text{V} \rightarrow -0,4\text{V}$ ja kasutades reeglina potentsiaali laotuskiirust $10\,000\text{ mV/s}$. Alguses prooviti ka 150 mV/s ent selliselt kasvatatud polümeer oli halvema mehaanilise vastupidavusega.



Joonis 9. Polümeeri (PPy) sadestamise rakk koos võrdluselektroodiga (Pt-traat) ja standardelektroodiga (kalomel). Tööelektrood (Al-sulamist objekt) kinnitatakse potentsiomeetri kaabli vaba otsa külge „krokodilliga“.

2.3. Proovide karakteriseerimise seadmed

Proovide esmaseks karakteriseerimiseks kasutati metallograafilist optilist mikroskoopi Eclipse LV 150 (Nikon). Sadestatud polümeeri struktuuri uurimiseks kasutati Raman spektroskoopi inVia (Renishaw), kus ergastuseks kasutati laserit lainepikkusega 514.5 nm . Pinnakatete topograafiat uuriti ESEM XL-30 (Philips/FBI) ja

FIB/SEM seadme Helios Nanolab 600 (FEI) abil. Viimast seadet kasutati ka defektsetest kohtadest ristlõigete valmistamiseks ja nende uurimiseks.

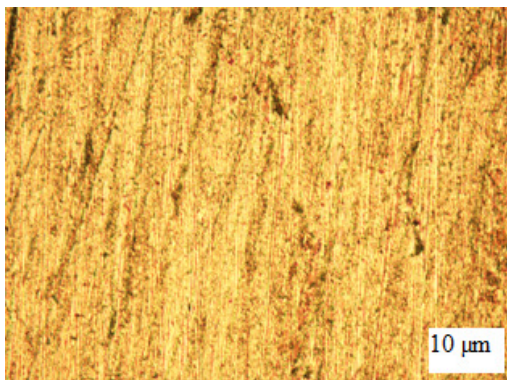
3. Tulemused ja arutelu

3.1. Aluspinna töötlemine ja puhtus

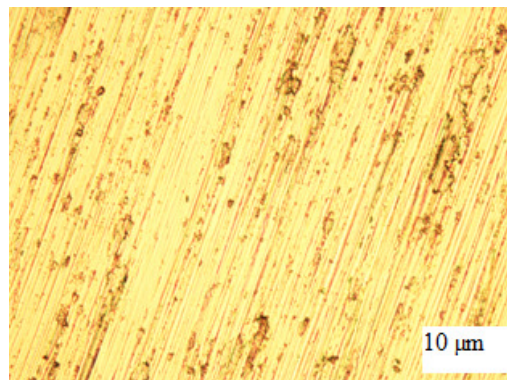
Korrosioonivastased katted peavad olema defektivabad ning kasutuskeskkonnas vastupidavad. Üks probleem nende eesmärkide saavutamisel on seotud kaitstava pinna kvaliteediga. Aluspinna puhtus ja ühtlus on tavapäraselt tähtsad eelnõuded igasuguse pinnakatte valmistamisel, nii ka Al-sulamite pinna anodeerimise ja sinna polümeeri sadestamise eel. Seepärast pöörati antud töös objektide pinna eeltöötlusele suurt tähelepanu igal töötlemisetapil ning antud paragrahvis leiavad kajastamist töö selle osa tulemused.

Katse käigus selgus, et pikemalt seisnud poleeritud Al7xxx objektide pind vajab enne anodeerimist värskendamist, vastasel korral ei saadud ühtlast anodeeritud kihti. Ka polümeeri sadestamisel oli oluline, et pinnal ei oleks mustust, sest kile kas ei kasva sinna üldse või on kilel seal pinnaga halb adhesioon, mille tulemusena võib hiljem kile hakata pragunema või kooruma ning seega võib tekkida lokaalse korrosiooni piirkond.

Aluspinna ettevalmistust alustasin selle lihvimisega järjest väheneva terasuurusega liivapaberitega. Et see jättis objekti pinnale kvartsiosakesi ning et osa neist oli arvatavasti surutud ka alusmaterjali, kuna neid ei saanud eemaldada ka ultraheli vannis, siis kasutasin pärast lihvimist pinna puhastamiseks kiiresti pöörleva tugevamat plastikharja, mis oli kinnitatud akudrelli otsa. Et saada siledamat pinda poleerisin harjatud pinda Al-oksiidi peeneteralise pulbriga ja saavutasin selle abil suhteliselt hea kvaliteediga pinna, vt. Joonis 10a.



a)



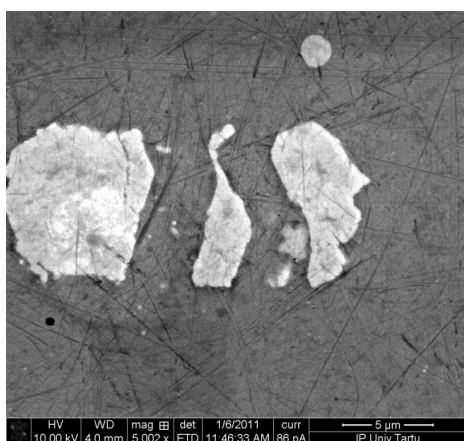
b)

Joonis 10. Al7xxx aluste töödeldud pinnad: a) lihvitud liivapaberiga ja poleeritud alumiiniumoksiidi pulbriga ning b) standardse eeltöötluse läbinud pind; OM kujutised, marker paremal-all näitab 10 μm vahemikku.

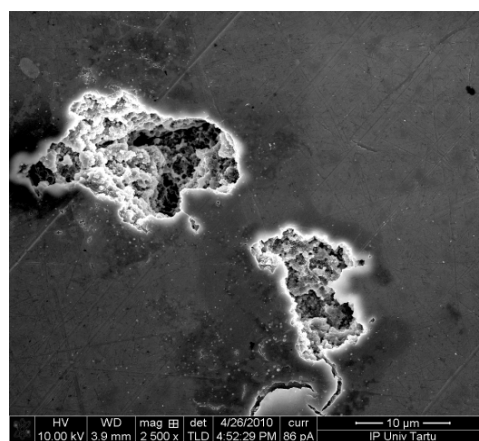
Poleeritud pinna uurimine SEM abil näitas, et sinna jääb kinni mõningane kogus poleerimispulbri terakesi. Need osakesed võivad hiljem põhjustada lokaalset korrosiooni. Seetõttu töötlesin saadud pinda veel pehmest materjalist plastikharjaga, mis andis edaspidisteks katsetusteks hea kvaliteediga pinna, vt. Joonis 10b.

Pinna eeltötluse lõpetasin standardse loputusprotsessiga ultraheli vannis, nagu see on kirjeldatud Eksperimendi osas 2.1.1. Kogu seda viimasena kirjeldatud objektide pindade eeltötluse protsessi nimetan 'standardseks eeltötluseks' ning kasutan seda terminit järgnevas tekstis.

Alumiiniumsulami Al7xxx koostisse kuulub veel teisi metalle, vt. Tabel 3, mis võivad moodustada eraldi faase, vt. Joonis 11a. Need võivad viia punktcorrosiooni tekkeni, mis tekib potentsiaalide erinevuse tõttu elektrokeemiliselt positiivsemat metalli sisaldava faasi ja seda ümbritseva sulami maatriksi vahel. Anodeerimine on hea meetod selliste, pinnakihis leiduvate metallifaasidest sisestuste eemaldamiseks alusmaterjalist, vt. Joonis 11b. Sealjuures moodustub anodeerimise käigus paksem alumiiniumoksiidi kiht, mis



a)



b)

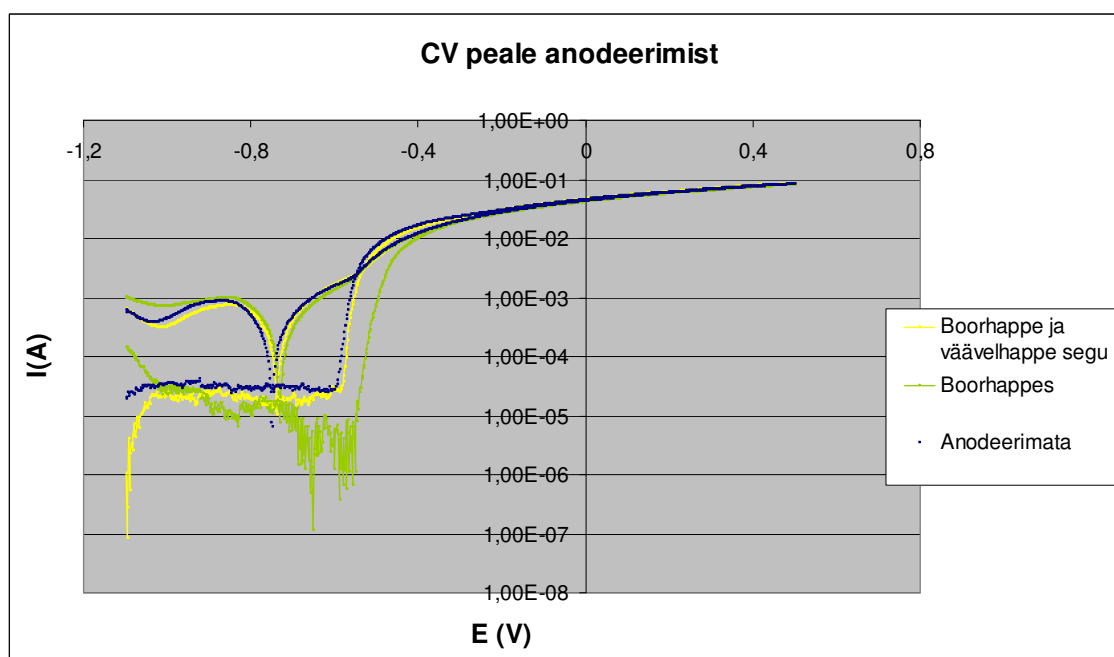
Joonis 11. SEM fotod Al-sulami pinnast: a) poleeritud pind, heledamalt eristuvad faasid, mis sisaldavad raskemaid metalle (Cu, Mn, Fe jt.), b) aluse pind peale anodeerimist, kust on eemaldatud aktiivsemate metallide sisestused; SE kujutised, markerid piltide paremas alaservas näitavad skaneerimisala suurust.

suurendab objekti pinna korrosioonikindlust ja ka kulumiskindlust. Varieerides anodeerimise parameetreid saab reguleerida nii oksiidikihi paksust kui ka selle poorsust.

3.1.1 Alumiiniumsulami Al₇xxx pindade anodeerimine

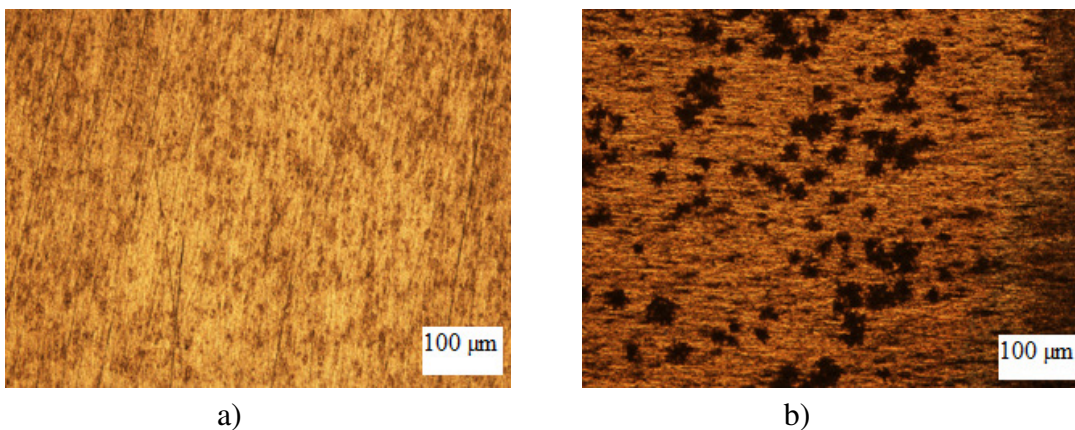
Standardse pinnatöötlustega objektide pindasid anodeeriti boorhappe-väävelhappe segus ja boorhappes. Pinnakatteid testiti tsüklilise voltamperomeetria meetodil ja uuriti optilise- ning skaneeriva elektronmikroskoobi abil.

Voltamperomeetria katsed näitasid, et kuigi boorhappe-väävelhappe segu peaks olema üks tugevamaid anodeerijaid, siis anodeerimisjärgses katsest on näha, et anodeerimisel moodustunud oksiidikiht antud segus on mõnevõrra halvem kui lihtsalt boorhappes tekkinud oksiidikiht. Nii on Joonisel 12 toodud graafikutelt näha, et boorhappe-väävelhappe segus anodeeritud oksiidikihi punktkorrosiooni pinge, $E_{pit} = -0,58$ V, samas kui boorhappe kasutamisel on see $E_{pit} = -0,54$ V. Sealjuures anodeerimine parandab korrosioonile vastupidavust mõlemal kasutatud anodeerimise viisil, sest ainult standardselt eeltöödeldud pinna puhul $E_{pit} = -0,61$ V.

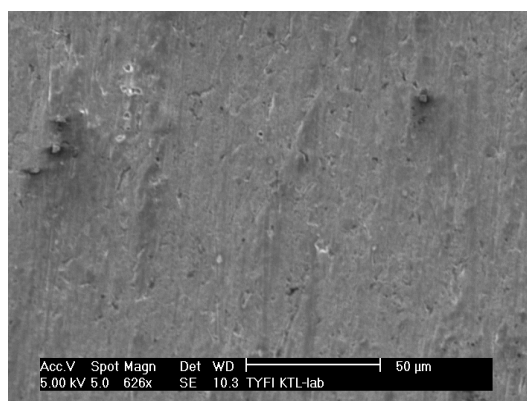


Joonis 12. Al₇xxx pinna anodeerimisel saadud oksiidkatete voltamperomeetriline analüüs, mis näitab boorhappes anodeeritud katte (roheline joon) eelist boorhappe-väävelhappe segus anodeeritud (BSA; kollane joon) ja anodeerimata, standardselt eeltöödeldud pinna (sinine joon) suhtes.

Joonistel 13 ja 14 on toodud aluste OM pildid pärast anodeerimist ja elektrokeemilist testi ning SEM pilt pärast anodeerimist. Viimasel pildil on näha väiksemaid poore, millede keskmine läbimõõt jääb vahemikku 2 – 3 μm .



Joonis 13. Katseobjekti pind a) peale anodeerimist boor-ja väävelhappe segus ja b) sama objekt peale tsüklilist voltamperomeetria testi; OM kujutised; marker paremal-all näitab 100 µm vahemikku.



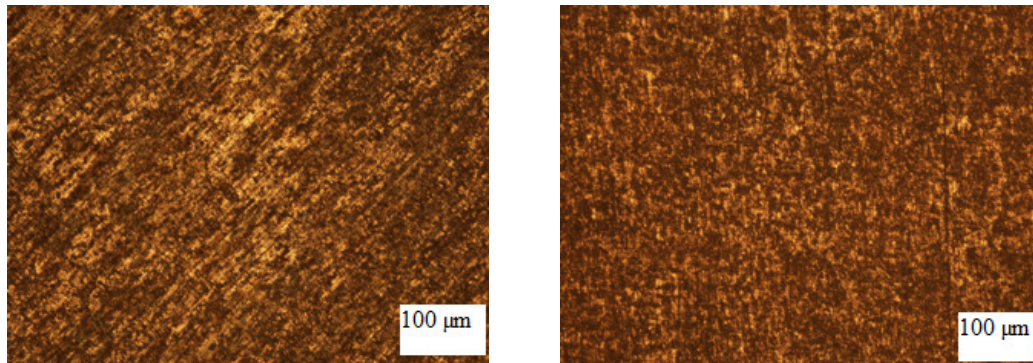
Joonis 14. SEM pilt pärast boor-ja väävelhappe segus anodeerimist; SE kujutis, marker näitab 50 µm lõiku kujutisel.

Tehtud OM ja SEM uuringud (Joonis 13 ja 14) kinnitavad elektrokeemilise analüüsi tulemusi, et boor-ja väävelhappe segus anodeeritud oksiidikiht ei ole ideaalse struktuuriga ning ei kaitse soolalahuses objekti korrosiooni eest.

Kirjanduses on viited, et Al-sulamitest valmistatud objektide anodeerimine boorhappe lahuses annab objekti pinnal vähepoorse ja tiheda oksiidikihi. Seepärast otsustasin seda meetodit proovida. Anodeerimise viisin läbi 1%-s boorhappe vesilahuses.

Joonistel 15 ja 16 on toodud, OM ja SEM pildid töödeldud pindadest. OM piltidest on näha, et tõepoolest boorhappega anodeerimisel saadud oksiidikiht on ühtlasem, ilmselt õhem ja peab paremini vastu tsüklilise voltamperomeetria testile kui anodeerimisel boor-ja väävelhappe segus saadud pind. SEM pilt näitab selgelt, et

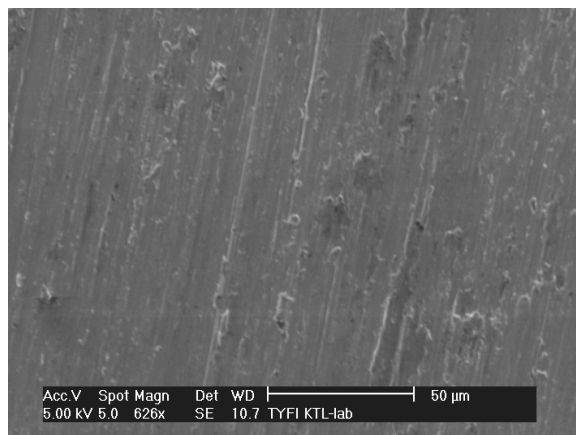
boorhappes anodeeritud kile on õhem kui anodeerimisel boor-ja väävelhappe segus saadud oksiidikiht, kuna esimesel juhul on harjamisjäljed pinnal paremini näha. Samuti pole joonisel 16 toodud pinnal märgata poore anoodses oksiidikihis.



a)

b)

Joonis 15. Katseobjekti pind pärast a) anodeerimist boorhappes ja b) peale tsüklilist voltamperomeetria testi; OM kujutised; marker paremal-all näitab 100 µm vahemikku.



Joonis 16. Boorhappes anodeeritud Al-sulami pinna SEM pilt; SE kujutis; marker näitab 50 µm löiku kujutisel.

Seega boorhappe lahuses anodeeritud Al-sulami pindade OM ja SEM uuringud (Joonis 15 ja 16) kinnitavad samuti elektrokeemilise analüüsi tulemusi, et selle meetodiga saadakse tihedamad ja defektivabamad oksiidikihid, mis peavad paremini vastu korrosioonile soolalahustes kui boor-ja väävelhappe segus anodeerimisel saadud oksiidikiled.

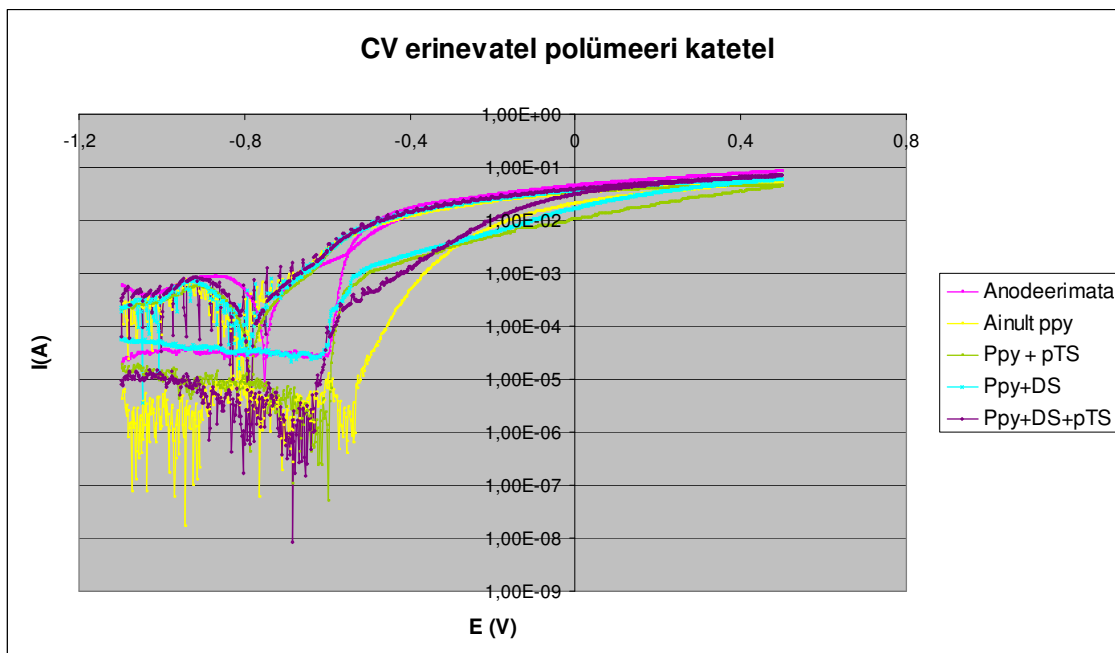
3.2. Polüpürrooli sadestamine anodeeritud Al7xxx pindadele

Standardse eeltöötuse ja anodeerimise läbinud objektide pinnale sadestasin polüpürrooli potentsiodünaamiliselt-tsükliliselt, kasutades potentsiaalide vahemikku $-0,4 \div 0,8$ V ja suurt potentsiaali laotuskiirust, 10 000 mV/s. Katsed näitasid, et sellisel meetodil kasvatatud polümeerkiled olid mehaaniliselt tugevamad ja nakkusid alusmaterjaliga paremini kui aeglasema laotuskiirusega kasvatatud kiled, eriti siis, kui kasutasin orgaanilisi dopeerivaid lisandeid. Mikroskoopilised uuringud näitasid, et polümeerkile ei katnud tervet objekti pinda, ka siin oli parem kattuvus orgaaniliste lisandite kasutamisel.

Järgnevalt vaatleme PPy kile kasvatamist kahel erineval meetodil anodeeritud Al7xxx sulamite pindadele.

3.2.1. Polüpürrooli sadestamine boorhappe- väävelhappe segus anodeeritud objekti pinnale

Boor- ja väävelhappe segus anodeeritud objektide pinnale sadestasin polüpürrooli kile kasutades erinevaid lisandeid. Eeldasin, et PPy sünteesil tuleks vältida elektrolüüti, mis sisaldab NaCl, kui võrdluseks kasutasin nii seda kui orgaanilisi lisandeid: viinhape, pTS ja DS. Parima tulemuse elektrokeemilisel testil sain aga juhul, kui eelnevalt anodeeritud pinnale sadestasin PPy pürrooli lahusest NaCl lisandiga, vt. Joonis 17. Selle katte punktkorrosiooni potentsiaal oli $E_{pit} = -0,54$ V, teiste lisandite puhul oli see märgatavalt katoodsem.



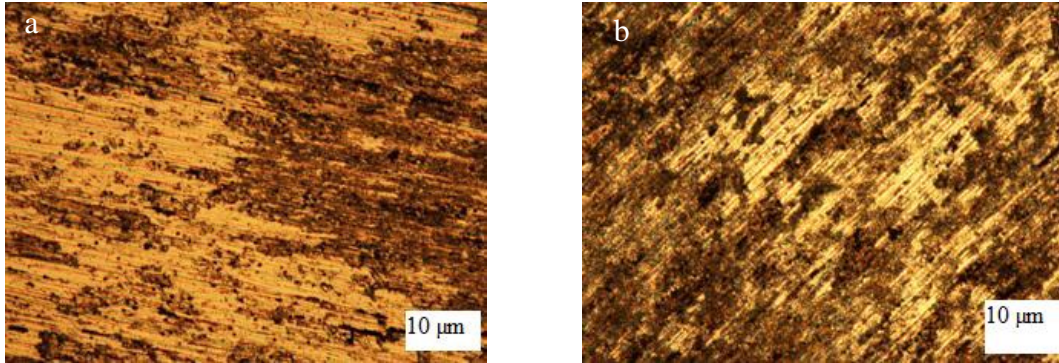
Joonis 17. Pinnakatete elektrokeemiline analüüs tsüklilise voltamperomeetria meetodil. Katseobjektid on eelnevalt anodeeritud boor-väävelhappe segus, v.a. võrdlusobjekt, mis oli läbinud ainult pinna standardse eeltöötluste.

Tulemus on mõnevõrra üllatav, kuna PPy süntees NaCl lahuses peaks olema korrosiooni kaitse seisukohast küsitav, esiteks, seoses metallilise alumiiniumi aktiivse reageerimisega Cl^- ionidega ja teiseks, tänu Cl^- ionide palju suurele liikuvusele PPy maatriksis, võrreldes dopeerimiseks kasutatud orgaaniliste lisandite ionidega [24]. Selle tulemuse seletamisel võiks arvesse võtta, et boorhappe-väävelhappe segus saadav oksiidikiht on poorne ja küllaltki paks ning sellise katte struktuur katsest katsesse võib varieeruda. Seega võib juba polümeeri anodeeritud aluskiht anda erinevaid V-A kõveraid. Siit järeldub, et nende katete korrosioonikaitse võime täpsemaks kindlaks tegemiseks oleks vaja korrata selliseid katseid mitmete objektidega.

Võrdluseks tegin katse ka PPy sadestamisega anodeerimata pinnale, mis oli läbinud standardse eeltöötluste. Joonisel 17 toodud kõveratelt on näha, et võrreldes vaid standardse eeltöötluste läbinud pinnaga, annab sellele sadestatud PPy kate pisut parema vastupidavuse korrosioonile, kuna kogu V-A kõver nihkub polümeerkatte puhul reeglina väiksemate vooluväärtuste poole, samas langevad nende katete punktcorrosiooni väärtused praktiliselt kokku, $E_{\text{pit}}=0,60 \text{ V}$.

3.2.2. Polüpürrooli sadestamine boorhappes anodeeritud objekti pinnale

OM uuringu tulemused antud kattele on esitatud Joonisel 18. Sealt on näha, et polümeer



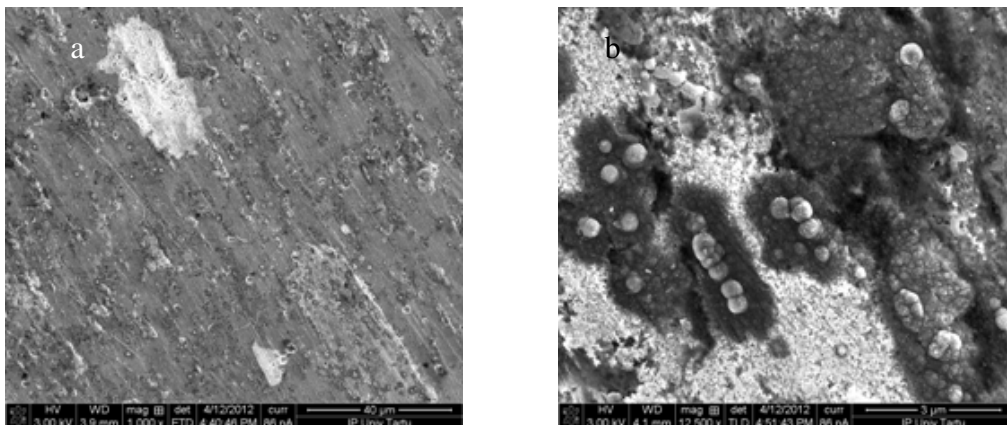
a)

b)

Joonis 18. Boorhappe lahuses anodeeritud objekti pinnale sadestatud PPy, mis: a) on dopeeritud viinhappe ja DS lisanditega ja b) sama pind peale tsüklilist voltamperomeetria katset; OM kujutised, marker paremal-all näitab 10 µm vahemikku.

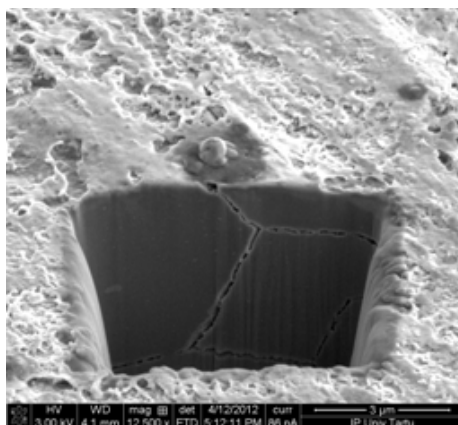
ei kata ka siin pinda täielikult. Polümeeri laikudes on näha väiksemaid tumedamad piirkonnad, mis võivad olla oksiidikihti läbivate pooride kohad, mille põhjast PPy sadestamine sai alguse ja mille aladel polümeeri kiht on paksem.

Joonisel 19 on toodud sama katte pinna SEM pildid pärast soolatesti.



a)

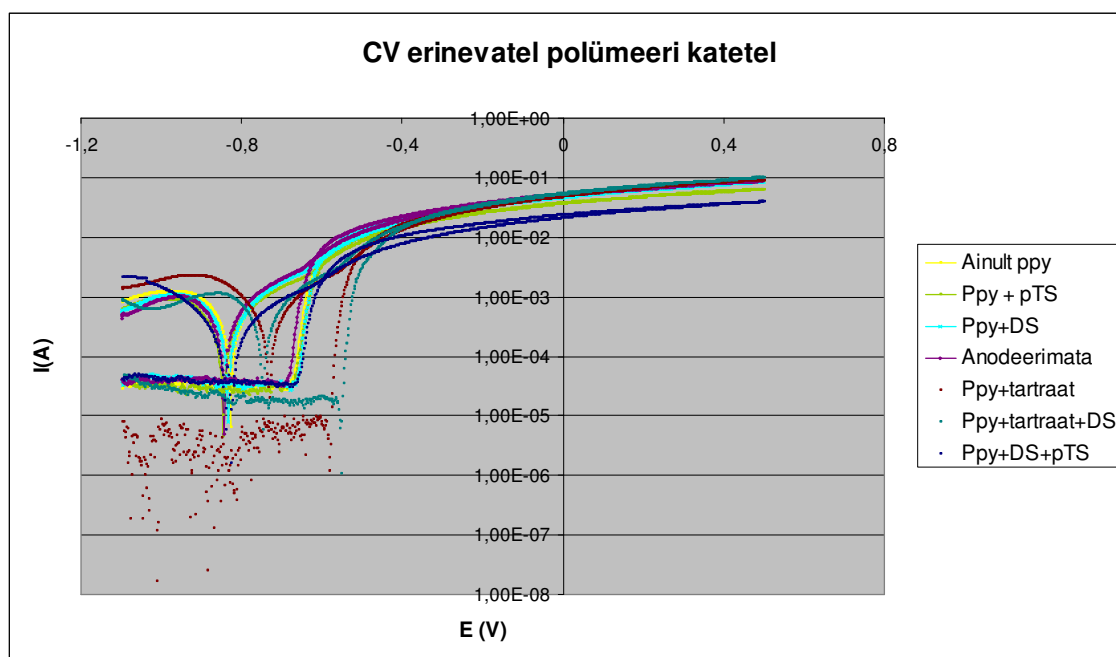
b)



c)

Joonis 19. Piltidel a), b) ja c) on boorhappe lahuses anodeeritud objekti pinnale sadestatud PPy kate, mis on dopeeritud viinhappe ja DS lisanditega, pärast soolatesti; SE kujutised.

Voltamperomeetria katsete tulemused on esitatud Joonisel 20.



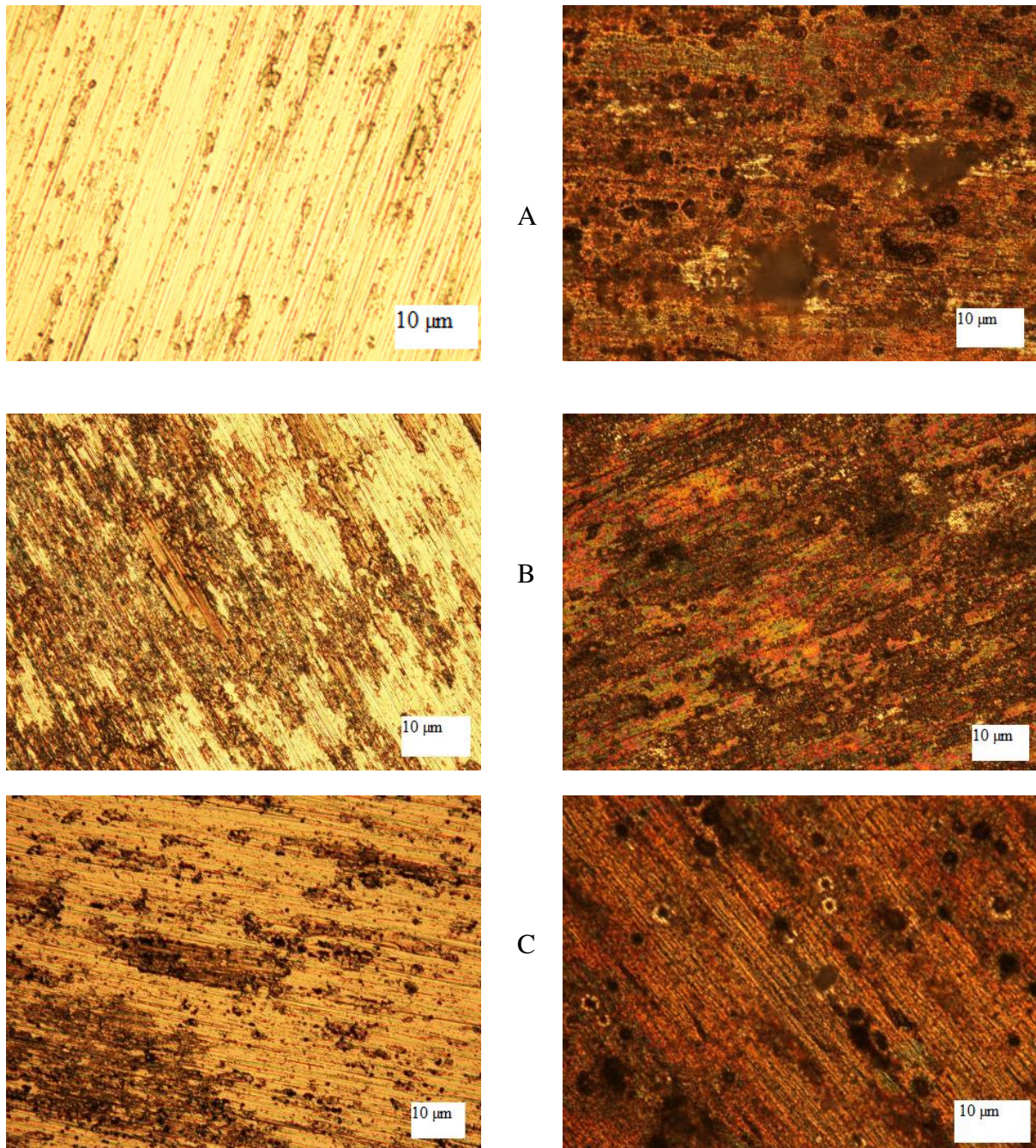
Joonis 20. Pinnakatete testimine tsüklilise voltamperomeetria meetodil.

Pinnakatete testimine tsüklilise voltamperomeetria meetodil näitas, et punktkorrosiooni potentsiaal oli nihkunud anoodsemas suunas proovidel, mis olid eelnevalt boorhappes anodeeritud ja seejärel kaetud polüpürrooliga viinhappe-pürrooli või viinhappe-dodetsüülsulfaadi-pürrooli lahusest. Nende punktkorrosiooni

potentsiaalid olid vastavalt $-0,57$ ja $-0,53$ V. Graafikutelt on näha, et DS lisamine segule viinhape-pürrool viib tsüklilise voltamperomeetria kõvera suuremate voolutugevuste poole, s.t. halvendab korrosioonile vastupanu.

3.3. Katete korrosioonikindluse soolatestid

Katete vastupidavust korrosioonile testisin ka soolatestides 48 tunni vältel 0,5 M

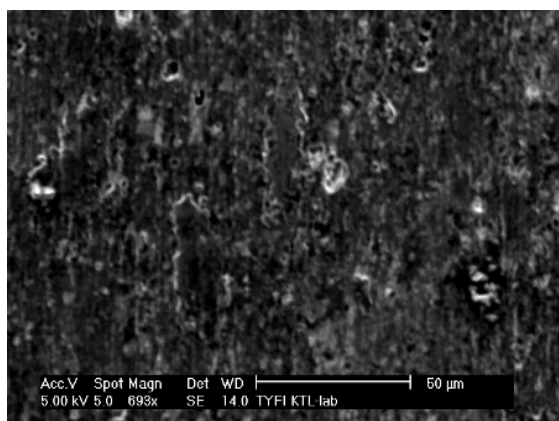


Joonis 21. Soolatesti tulemused: Vasakul tulbas katete pind enne testi ja paremal pärast testi; A) standardse eeltöötlusega pind, kaetud loodusliku oksiidikihi, B) NaCl

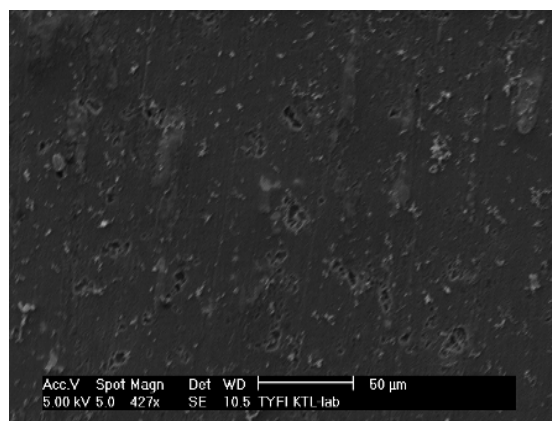
dopeeritud PPy kile katmas anodeerimata objekti pinda ja C) DS ja viinhappega dopeeritud PPy kile katmas boorhappes anodeeritud objekti pinda; OM pildid, marker paremal-all näitab 10 µm vahemikku.

NaCl lahuses (pH = 5,7). Testitavad objektid uurisin OM abil enne ja pärast soolatesti, vastavad pildid on toodud Joonisel 21.

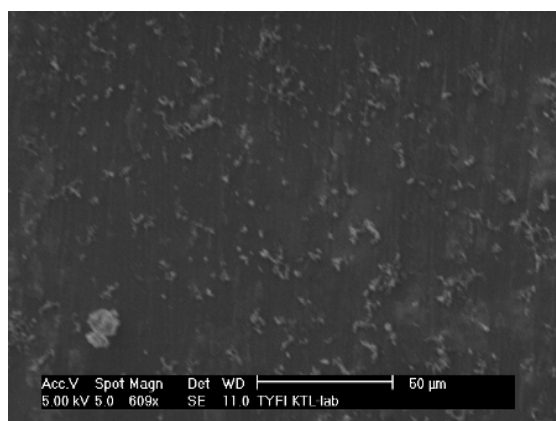
Testi esimese päeva lõpuks olid objektid ühtlaselt veidi tumenenud ja teise päeva lõpuks veelgi tumedamad. Sellist värvi muutust ei oska praegu seletada, kuna Al-sulamid muutuvad korrodeerudes pigem valkjaks. OM piltidelt on näha, et katmata objekt on tugevasti korrodeerunud, vt. Joonis 21A. Kloori lisandiga polüüpürooliga kaetud objektil on näha, et kohtades, kuhu PPy on kasvanud, pole see lahti tulnud, kuid kohtades, kuhu polümeer pole sadenenud, on tekkinud suuremad või väiksemad augud, vt. Joonis 21B.



a)



b)



c)

Joonis 18. Soolatesti läbinud katsekehade pinna SEM uuring: a) standardse eeltöötusega pind, b) klooriga dopeeritud PPy kilega kaetud anodeerimata objekti pinda ja c) DS ja viinhappega dopeeritud PPy kilega kaetud boorhappes anodeeritud objekti pinda; SE kujutised.

Samas on tekkinud mõni poor või söövitusaug ka polümeeriga kaetud aladesse. Ilmselt on selles kohas polümeerikile all onud mõni galvaaniliselt aktiivse metallifaasi sisestus. Eelnevalt anodeeritud pinnale sadestatud orgaaniliste lisanditega polümeeri kate kaitses objekti pinda kõige paremini, vt. Joonis 21C.

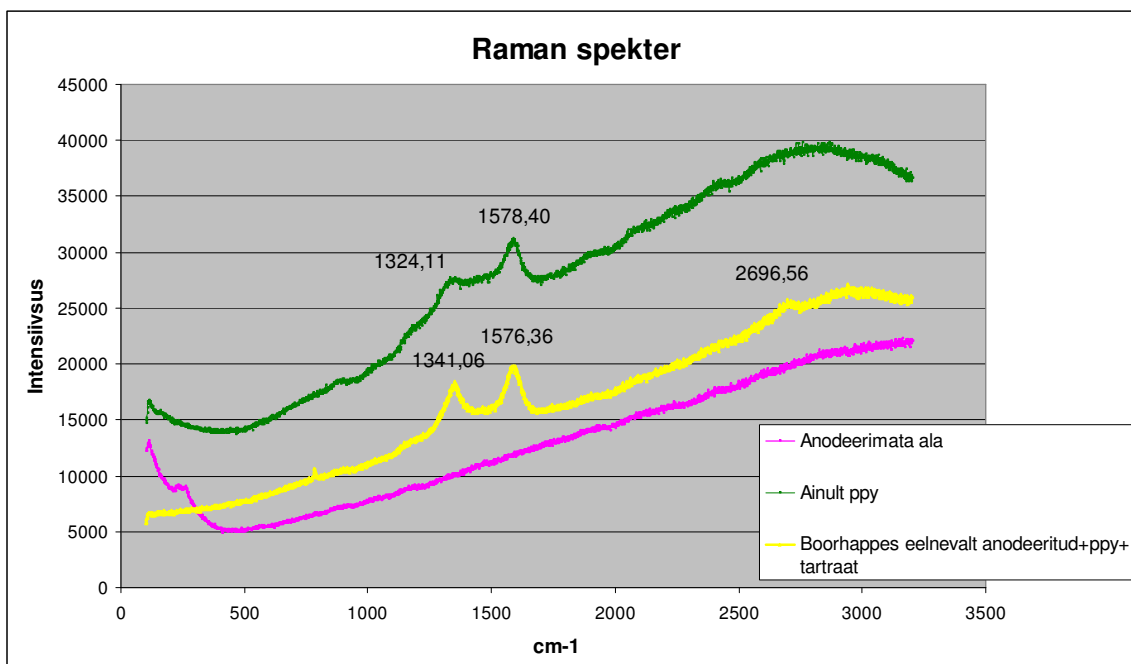
Samade soolatesti läbinud objektide pindasid uurisin ka SEM abil, pildid on toodud Joonisel 22. SEM uuring kinnitas OM piltide põhjal tehtud järeldusi.

3.4. Polümeeri karakteriseerimine Raman spektroskoopia abil

Raman spektroskoopia abil uuriti kahte PPy kattega objekti. Esimese objekt pind oli läbinud standardse eeltötluse ning sellele sadestasin PPy kile NaCl vesilahusest. Teise objekti anodeerisin boorhappes ja sadestasin sellel viinhappe lisandiga PPy kile. Mõlemal juhul oli PPy kile kasvanud lokaalselt erinevatesse kraabetsesse ja mikroskoopilistesse pinnadefektidesse.

Raman-spektrid mõõtsin mõlemal PPy kilel ja ka polümeerita oksüdeeritud alal. Raman-spektrid on esitatud Joonisel 21.

Viinhappega dopeeritud PPy kile spektrites on näha süsiniku D, G ja 2D piigid, vastavalt 1341, 1576, ja 2698 cm^{-1}



Joonis 21. Raman-spektrid: Lisandi mõju sadestatud polüpürroolile.

Kloori ioonidega dopeeritud kile spektris puudus 2D piik ning D piik oli vähemintensiivne ja laiem. Polümeerita anodeeritud ala spektris puudusid süsiniku piigid ning suurte lainepikkuste alas joonistus välja tõusva fooni taustal oksiidi piik. Seega näitasid Raman-spektrid, et objekti pinnal ontõepoolest polüpürrooli kile, ning selle erinevad dopeerivad lisandid mõjutavad mõõdetud spektreid.

Kokkuvõte

Antud töös töötati välja alumiiniumsulami Al7xxx jaoks:

- Pinna standardne eeltötluse metoodika, mis tagab korratava, piisavalt hea kvaliteediga objektide pinna ettevalmistamise nende edasiseks töötlemiseks-
katmiseks;
- Pinna ökonoomse ja keskkonnasõbraliku anodeerimise meetod, mis tagab pinna
katmise suhteliselt õhukese, mõne mikromeetrilise paksusega, anoodse
oksiidikihi, mis on tihe ja vähepoorne;
- Anodeeritud pinna parendamise metoodika elektrokeemiliselt sadestatud
orgaaniliste lisanditega dopeeritud polüpürrooli sadestamisega oksiidkihi
pooridesse ja vajadusel kogu pinnale õhukese kihina;

Ülalkirjeldatud meetodeid kasutades valmistati antud sulamile korrosioonivastased
kaitsekiled, mis karakteriseeriti mikroskoopiliste, spektroskoopiliste ja
elektrokeemiliste meetodite abil ning testiti korradeerivas keskkonnas.

Edasistes uuringutes tuleks läbi viia seeria korduskatseid, kontrollida
väljatöötatud metoodikate rakendatavust teiste sarnaste objektide peal ja täiustada
metoodikaid.

Improvement of anti-corrosion coatings of Al alloys by using polypyrrole

Summary

In this study for the aluminum alloy Al7xxx it was worked out:

- Method for the sample surface pretreatment named as 'standard pretreatment', which ensures repeatable and good enough quality of the sample surface for it following treatment-coating;
- Method for anodizing the sample surface that is economic and environmentally friendly, which ensures coating of the sample surface with relatively thin, some micrometers thick anodic oxide layer that is dense and little porous;
- Method for improve the anodized sample surfaces with using thin polypyrrole coating doped with organic aromatic dopants and deposited electrochemically into the pores of the anodic oxide coating, and above the whole surface if needed.

Using above described methods the anti-corrosion coatings for the alloy were prepared and characterized with microscopy, spectroscopy and electrochemical methods, and tested.

In the future studies it is planned repeating the successful tests, checking the usefulness the methods worked out for the protection others similar alloys and the further improvement of the methods.

Kasutatud kirjandus

- [1] J.R Davis, *Corrosion: understanding the basics*, (ASM International, USA, 2000), pp 99-189.
- [2] Monica Trueba, Stefano P. Trasatti, „Pyrrole-based silane primer for corrosion protection of commercial Al alloys Part I: Synthesis and spectroscopic characterization“, *Progress in Organic Coatings* vol 66, 254–264 (2009).
- [3] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, L. Ricq, „Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance“, *Surface and Coatings Technology* 173,87–95 (2003).
- [4] L. Koene, W.J. Hamer and J.H.W. De Wit, „Electrochemical behaviour of poly(pyrrole) coatings on steel“, *Journal of Applied Electrochemistry* vol 36,545–556 (2006).
- [5] Ka'tia R. L. Castagno E Denise S. Azambuja E Viviane Dalmoro, „Polypyrrole electropolymerized on aluminum alloy 1100 doped with oxalate and tungstate anions“, *J Appl Electrochem* vol 39, 93–100 (2009).
- [6] Monica Trueba, Stefano P. Trasatti, „Pyrrole-based silane primer for corrosion protection of commercial Al alloys. Part II Corrosion performance in neutral NaCl solution“, *Progress in Organic Coatings* vol 66,265–275 (2009).
- [7] <http://www.keytometals.com/Article14.htm>
- [8] Vadim S. Zolotarevsky, Nikolai A. Belov, Michael V. Glazoff, *Casting aluminium alloys*, (Elsevier, Inglismaa, 2007).
- [9] J.R Davis, *Aluminium and aluminium alloys*, (ASM International, USA, 1993).
- [10] By D.V. Mahindru, Ms Priyanka Mahendru, „Protective Treatment of Aluminum and its Alloys“, *Global Journal of Research in Engineering* vol 11, 2011
- [11] Mohammed A. Amin, „A newly synthesized glycine derivative to control uniform and pitting corrosion processes of Al induced by SCN⁻ anions – Chemical, electrochemical and morphological studies“, *Corrosion Science* vol 52, 3243–3257 (2010).
- [12] <http://corrosion.ksc.nasa.gov/galcorr.htm>
- [13] Guang-Ling Song, „Potential and current distributions of one-dimensional galvanic corrosion systems“, *Corrosion Science* vol 52, 455–480 (2010).

- [14] Special Metals books: High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion, P. 55
- [15] Anne-Pascale Romano, Michele Fedel, Flavio Deflorian, Marie-Georges Olivier, „Silane sol–gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cataphoretic coating“, Progress in Organic Coatings vol 72, 695– 702 (2011).
- [16] <http://www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisation/dep-33/electrochemical-properties-of-advanced-metastable-alloys/passivity-and-filiform-corrosion-of-a-mg-based-bulk-metallic-glass>
- [17] Zixue Su, Wuzong Zhou, „Porous Anodic Metal Oxides“, (School of Chemistry, University of St Andrews, St Andrews, Fife KY16 9ST, UK, 2008).
- [18] J.R.Davis, *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, (ASM International, USA, 2001).
- [19] Maocheng Yan, Dennis E. Tallman, Gordon P. Bierwagen, „Role of oxygen in the galvanic interaction between polypyrrole and aluminum alloy“, *Electrochimica Acta* vol 54, 220–227 (2008).
- [20] W.Bantikassegn and O.Inganäs, „The electrical properties of junctions between aluminium and doped polypyrrole“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* vol 29, 2971–2975 (1996).
- [21] J.I. Martins , S.C. Costa, M. Bazzaoui, G. Goncalves, E. Fortunato, R. Martins, „Electrodeposition of polypyrrole on aluminium in aqueous tartaric solution“, *Electrochimica Acta* vol 51, 5802–5810 (2006).
- [22] Shivaji A. Jamadade, Sandip V. Jadhav, Vijaya Puri, „High frequency study of electropolymerised conducting polypyrrole thin film“, *Applied Surface Science* vol 255, 4201–4204 (2009).
- [23] Wencheng Su, Jude O. Iroh, „Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly_*N*-methylpyrrole/ coatings on steel substrates“, *Synthetic Metals* vol 114, 225–234 (2000).
- [24] Terje Raudsepp: „Influence of dopant anions on the electrochemical properties of polypyrrole films“, 2010
- [25] Urmas Johanson 2004 : „Investigation of the electro-chemical properties of polypyrrole modified electrodes“, 2004
- [26] L.A. Gianuzzi, F.A. Stevie, *Introduction to Focused Ion Beams, Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, (Springer Science and Business of Media Inc, New York, 2005), pp 1-52, 247-268

- [27] C.A.Volkert and A.M. Minor, Guest Editors, „Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining“, MRS Bulletin , pp 389-393 (2007)
- [28] J.Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, P.Echlin, C.E. Lyman, E.Lifshin, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, (Springer Science and Business of Media Inc, New York, 2003), pp 21-59, 61-65, 99-107, 125-192, 553
- [29] I.Leito Spektroskoopia loeng (2012):
<http://tera.chem.ut.ee/~ivo/Spec/IR/Raman.pdf>
- [30] K. Herodes Potentsiomeetria loeng (2008):
<http://tera.chem.ut.ee/~koit/arstpr/pot.pdf>
- [31] P. Burk Elektrolüüsi loeng (2001):
<http://tera.chem.ut.ee/~peeter/Loeng/AK/Elektrolyys/tsld019.htm>
- [32] D. Andrienko, „Cyclic Voltammetry“, (2008) http://www.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/cyclic_voltammetry.pdf